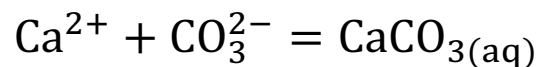


Где искать константы равновесия?

асп. Нестеров Александр

Hummel W., Filella M., Rowland D. Sci. Total Environ., 2019, 692, 49–59

Where to find equilibrium constants?



$$\ln K^0 = \ln a(\text{CaCO}_{3(\text{aq})}) - \ln a(\text{Ca}^{2+}) - \ln a(\text{CO}_3^{2-})$$

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_f G_m^0(\text{CaCO}_{3(\text{aq})}) - \Delta_f G_m^0(\text{Ca}^{2+}) - \Delta_f G_m^0(\text{CO}_3^{2-})$$

$$\Delta_r G_m^0 = -R \cdot T \cdot \ln K^0$$

$$\Delta_f G_m^0(\text{Ca}^{2+}) = \Delta_f H_m^0(\text{Ca}^{2+}) - T \cdot \Delta_f S_m^0(\text{Ca}^{2+})$$

- *Bjerrum et al. (1957, 1958).*
- Первый том *L.G. Sillén* (неорг. лиганды) и *A.E. Martell* (орг. лиганды), в 1964.
- Второй том *L.G. Sillén* и *E. Högfeltdt* (неорг. лиганды), а *A.E. Martell* и *R.M. Smith* (орг. лиганды) в 1971
- Третий том Perrin в 1979
- И четвертый том Högfeltdt в 1982



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

SC-Database (Academic Software) - <https://acadsoft.co.uk>

В ней содержится информация для 9800 лигандов из 24 000 литературных источников

С 2017 года не поддерживается

Table 1
Critical IUPAC equilibrium data.

Ligand or system ^a	Reference
EDTA	Anderegg (1977)
1,10-Phenantroline, 2,2'-bipyridyl and related compounds	McBryde (1978)
8-hydroxyquinoline	Starý et al. (1979)
Fluoride	Bond and Hefter (1980)
Acetylacetone	Starý and Lijensin (1982)
NTA	Anderegg (1982)
Indium	Tuck (1983)
Histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan	Pettit (1984)
Ethylenediamine	Paoletti (1984)
Cyano complexes	Beck (1987)
Nucleotide complexes	Smith et al. (1991)
Glycine	Kiss et al. (1991)
Alanine, valine, leucine	Sovágo et al. (1993)
Cysteine, cystine, methionine, serine, threonine, asparagine, glutamine	Berthon (1995)
Arginine, lysine, ornithine	Yamauchi and Odani (1996)
Salicylic acid and other aromatic hydroxycarboxylic acids	Lajunen et al. (1997)
Phosphonic acids	Popov et al. (2001)
Crown ethers	Arnaud-Neu et al. (2003)
Aliphatic hydroxo-acids	Portanova et al. (2003)
IDA, MIDA, DTPA, TTHA, DOTA, NOTA, TETA	Anderegg et al. (2005)
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{and PO}_4^{3-}$	Powell et al. (2005)
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{and PO}_4^{3-}$	Powell et al. (2007)
$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{and PO}_4^{3-}$	Powell et al. (2009)
$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{and PO}_4^{3-}$	Powell et al. (2011)
$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{and PO}_4^{3-}$	Powell et al. (2013)

^a Abbreviations: MIDA - methyliminodiacetic acid; TTHA -

triethylenetetraminehexaacetic acid; NOTA - 1,4,7-triazacyclononane-N,N',N''-triacetic acid; TETA - triethylenetetramine; DOTA - 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid.

Table 2
Critical IUPAC solubility data.

System	Reference
Scandium, yttrium, lanthanum and lanthanide nitrates	Siekierski et al. (1983)
Alkaline earth metal halates	Miyamoto et al. (1983)
Copper, silver, gold and zinc, cadmium, mercury oxides and hydroxides	Dirkse (1986)
Sulfites, selenites and tellurites	Masson et al. (1986)
Alkali metal orthophosphates	Eysseltoová and Dirkse (1988)
Hydrogen sulfide, deuterium sulfide and hydrogen selenide	Fogg and Young (1988)
Copper and silver halates	Miyamoto et al. (1990)
Alkaline earth hydroxides in water and aqueous solutions	Lambert and Clever (1992)
Copper(I) halides and pseudohalides	Fritz and Königsberger (1996)
Ammonium phosphates	Eysseltoová and Dirkse (1998)
Solubility of inorganic actinide compounds	Hála and Miyamoto (2007)
Lanthanide, actinide, and ammonium halates	Miyamoto et al. (2008)
Rare earth metal chlorides in water and aqueous systems. Part 1. Scandium group (Sc, Y, La)	Mioduski et al. (2008)
Rare earth metal chlorides in water and aqueous systems. Part 2. Light lanthanides (Ce-Eu)	Mioduski et al. (2009a)
Rare earth metal chlorides in water and aqueous systems. Part 3. Heavy lanthanides (Gd-Lu)	Mioduski et al. (2009b)
Alkali metal nitrates. Part 1. Lithium nitrate	Eysseltoová and Orlova (2010)
Metal carbonates. Part 1. Solubility and related thermodynamic quantities of cadmium(II) carbonate in aqueous systems	Gamsjäger et al. (2011)
Potassium sulfate in water	Eysseltoová and Bouaziz (2012)
Rare earth metal fluorides in water and aqueous systems. Part 1. Scandium group (Sc, Y, La)	Mioduski et al. (2014)
Rare earth metal fluorides in water and aqueous systems. Part 2. Light lanthanides (Ce-Eu)	Mioduski et al. (2015a)
Rare earth metal fluorides in water and aqueous systems. Part 3. Heavy lanthanides (Gd-Lu)	Mioduski et al. (2015b)
Alkali metal nitrates. Part 2. Sodium nitrate	Eysseltoová et al. (2017)
Lithium sulfate and its double salts in aqueous solutions	Sohr et al. (2017)

<https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/iupac.aspx>



Начиная с 1968 года, большая часть оценки данных в этой целевой группе выполнялась в сотрудничестве между NBS (ныне NIST, Вашингтон) и ИВТАН (Москва)

Первые публикации (*CODATA Bulletin No. 10 in 1973* и *CODATA Bulletin No. 28 in 1978*).

Финальная - CODATA Key Values for Thermodynamics (Cox et al., 1989)

$\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$ для 151 газообразных, жидких и кристаллических веществ, ионов + обширная документация анализа данных.

Результаты CODATA используются Nuclear Energy Agency's

Thermochemical Database (NEA-TDB)

И включены в PSI/Nagra database

<https://www.oecd-nea.org/dbtdb/info/publications/>



The National Bureau of Standards (NBS, now NIST) опубликовало большой набор рекомендованных значений, “the NBS Tables of chemical thermodynamic properties” для неорг и орг. соединений (Wagman et al., 1982).

Wagman et al. (1982) перечисляют 26 000 значений химических термодинамических свойств 14 300 веществ, считая отдельно одно и то же соединение в разных фазах и в разных концентрациях.

Robert M. Smith и Arthur E. Martell выпустили шесть томов констант стабильности, охватывающих литературу до 1985 года (Martell and Smith, 1974, 1976, 1982; Smith and Martell, 1975, 1977, 1989).

NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database

База данных NIST содержит всего 6166 лигандов и 112 559 строк данных (константы стабильности металлов и соответствующие константы равновесия)

Эта база данных больше не поддерживается

<https://www.nist.gov/srd/journal-physical-andchemical-reference-data-monographs-or-supplements>

<https://www.nist.gov/srd/nist46>

В 1986, the Nuclear Energy Agency (NEA) of the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) предприняло разработку критически оцененной базы данных химической термодинамики для ряда элементов и лигандов, представляющих интерес для ядерной технологии

9000 страниц (13 томов) подробной документации для примерно 330 частиц. Рекомендованные значения относятся к стандартному состоянию и к 25 °С.

<https://www.oecd-nea.org/dbtdb/>

Table 3
NEA published volumes.

System	Reference
Uranium	Grenthe et al. (1992)
Americium	Silva et al. (1995)
Technetium	Rard et al. (1999)
Neptunium and plutonium	Lemire et al. (2001)
Update of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium	Guillaumont et al. (2003)
Nickel	Gamsjäger et al. (2005)
Selenium	Olin et al. (2005)
Zirconium	Brown et al. (2005)
Compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands	Hummel et al. (2005)
Solid solutions – state-of-the-art report	Bruno et al. (2007)
Thorium	Rand et al. (2009)
Tin	Gamsjäger et al. (2012)
Iron – Part 1	Lemire et al. (2013)



Пакет программного обеспечения Joint Expert Speciation System (JESS) разработан для моделирования химических систем в водном растворе и находится в разработке с 1985 г.; его база данных по термодинамическим реакциям была описана в 1991 г. (*May and Murray, 1991*)

В настоящее время база данных содержит 275 000 термодинамических параметров для 80 000 реакций. В базе данных присутствует 100 ионов металлов, и 2000 определены отдельные органические лигандов.

В дополнение к константам равновесия, указанным в оригинальных экспериментальных документах, база данных также включает рекомендуемые значения из обзоров CODATA, NEA, NIST и IUPAC.

<http://jess.murdoch.edu.au>



ThermoChimie - ТД база данных, созданная и разработанная Andra, французским национальным агентством по обращению с радиоактивными отходами

950 частиц. Отношение к качеству экспериментальных данных более лояльное, чем у NEA-TDB + рассматриваются органические частицы + диапазон температур до 80 °С.



THEREDA - это совместный проект, коллективно планируемый и реализуемый с 2006 года

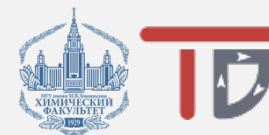
исследовательскими учреждениями Германии и Швейцарии, которые работают в области окончательного захоронения радиоактивных отходов.

130 частиц. Политика схожа с таковой для ThermoChimie-TDB

<https://www.thermochimie-tdb.com/>

<https://www.thereda.de/en/>

Краткое сравнение сборников констант равновесия



	Critical?	Documentation of data evaluation	Thermodynamic parameters	Systems	Available?
Non-critical IUPAC compilation	No	–	$\log K, \Delta G, \Delta H, S$	All elements, all ligands	No
Critical IUPAC equilibrium data	Yes	Detailed	$\log K$	See Table 1	<2013: free >2014: at a cost but none published yet
Critical IUPAC solubility data	Yes	Detailed	Solubility	See Table 2	≤ 1996 : free >1997: at a cost
NBS tables of thermodynamic properties	Yes	No	$\Delta_f G_m^\circ, \Delta_f H_m^\circ, S_m^\circ$	14,300 substances; transuranium elements not included	Yes, free
CODATA thermodynamic data	Yes	Brief summary	$\Delta_f H_m^\circ, S_m^\circ$	151 gaseous, liquid, crystalline substances, basic aqueous species	Yes, free
NIST critically selected stability constants of metal complexes	Yes	References only	$\log K, \Delta H$	All elements, all ligands	Yes, free
JESS	No	–	$\log K, \Delta H$	All elements, all ligands	Yes, free
NEA chemical thermodynamics series	Yes	Very detailed	$\log K, \Delta H$	See Table 3	Yes, free
PSI/Nagra database	Yes	Detailed	$\log K, \Delta H$	Groundwater components, radionuclides	Yes, free
ThermoChimie database	Yes	References only	$\log K, \Delta H$	Groundwater components, radionuclides	Yes, free
THEREDA	Yes	Detailed	$\log K$	Oceanic salt components, radionuclides	Yes, free